

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-255839

(43)Date of publication of application : 25.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

(21)Application number : 09-057982

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 12.03.1997

(72)Inventor : MIFUJI YASUHIKO
MURATA TOSHIHIDE
ITO SHUJI
TOYOGUCHI YOSHINORI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery on which a high temperature preserving characteristic after charging is improved by containing one or more kinds of phosphoric ester, halogen-containing phosphoric ester and condensation phosphoric ester in nonaqueous electrolyte containing lithium salt.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery having chargeable- dischargeable positive and negative electrodes and nonaqueous electrolyte containing lithium salt, phosphoric ester such as triphenylphosphate, halogen- containing phosphoric ester such as trichloroethylphosphate, condensation phosphoric ester such as aromatic condensation phosphoric ester or the like are contained by 0.1 to 20wt.% in this nonaqueous electrolyte, and thermal stability is attained without impairing ion conductivity or the like. It is also desirable that a mix of the negative electrode contains polyphosphate by 0.1 to 20%. It is desirable, that a mix of the positive electrode contains an alkaline earth metal hydroxide, Sb₂O₃, borate, ZrO₈, polyphosphate or the like by 0.1 to 20%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of
rejection] 04.08.2005[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-255839

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A
			Z
4/02		4/02	C
			D

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-57982	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 3月12日	(72) 発明者	美藤 靖彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	村田 年秀 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	伊藤 修二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 東島 隆治 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充電後の高温保存特性を向上した非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 充放電可能な正極、リチウム塩を含有する非水電解質、および充放電可能な負極を具備する非水電解質二次電池において、前記非水電解質が、リン酸エステル、含ハロゲン系リン酸エステルおよび縮合リン酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1つを含有する。または、正極または負極の合剤が、ポリリン酸塩などを含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 充放電可能な正極、リチウム塩を含有する非水電解質、および充放電可能な負極を具備し、前記非水電解質が、リン酸エステル、含ハロゲン系リン酸エステルおよび縮合リン酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1つを含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 充放電可能な正極、リチウム塩を含有する非水電解質、および充放電可能な負極を具備し、前記負極の合剤が、ポリリン酸塩を含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 充放電可能な正極、リチウム塩を含有する非水電解質、および充放電可能な負極を具備し、前記正極の合剤が、アルカリ土類金属水酸化物、アンチモン酸化物、ホウ酸塩、メタホウ酸塩、酸化ジルコニウム、典型金属もしくは半金属のポリリン酸塩、およびアンモニアを含有するポリリン酸塩からなる群より選ばれた少なくとも1つを含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記リン酸エステルが、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジメチルメチルホスフェートおよびトリアリルホスフェートからなる群より選ばれた少なくとも1つである請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 前記含ハロゲン系リン酸エステルが、トリスクロロエチルホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、トリス-β-クロロプロピルホスフェート、トリス(トリプロモフェニル)ホスフェート、トリス(トリプロモノネオペンチル)ホスフェート、およびジエチル-N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスフェートからなる群より選ばれた少なくとも1つである請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 前記縮合リン酸エステルが、芳香族縮合リン酸エステルおよび含ハロゲン系縮合リン酸エステルの少なくとも1つである請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 前記ポリリン酸塩が、金属もしくは半金属のポリリン酸塩、アンモニウムを含有するポリリン酸塩およびポリクロロホスファイトからなる群より選ばれた少なくとも1つである請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 前記アルカリ土類金属水酸化物が、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウムおよび水酸化ストロンチウムからなる群より選ばれた少なくとも1つである請求項3記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 前記アンチモン酸化物が、三酸化アンチモンおよび五酸化アンチモンの少なくとも1つである請

求項3に記載の非水電解質二次電池。

【請求項10】 前記メタホウ酸塩が、金属もしくは半金属のメタホウ酸塩およびアンモニウムを含有するメタホウ酸塩の少なくとも1つである請求項3記載の非水電解質二次電池。

【請求項11】 前記非水電解質が、リン酸エステル、含ハロゲン系リン酸エステルおよび縮合リン酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1つを0.1~20wt%の割合で含有している請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項12】 前記負極の合剤が、ポリリン酸塩を0.1~20wt%の割合で含有している請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項13】 前記正極の合剤が、アルカリ土類金属水酸化物、アンチモン酸化物、ホウ酸塩、メタホウ酸塩、酸化ジルコニウム、典型金属もしくは半金属のポリリン酸塩、およびアンモニアを含有するポリリン酸塩からなる群より選ばれた少なくとも1つを0.1~20wt%の割合で含有している請求項3記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高エネルギー密度の非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム(Li)やナトリウム(Na)などのアルカリ金属を負極とする非水電解質二次電池は、起電力が高く、従来のニカド蓄電池や鉛蓄電池に比べて高エネルギー密度を有すると期待され、多くの研究がなされている。とくに、金属リチウムを負極とする非水電解質二次電池について多くの研究がなされている。しかし、アルカリ金属を負極に用いると充電時にデンドライトを発生し、短絡を起こし易くなるため、信頼性の低い電池となる。この問題を解決するために、アルカリ金属としてのリチウムとアルミニウム(Al)、鉛(Pb)の合金負極を用いることが検討された。これら合金負極を用いると、充電でリチウムは負極合金中に吸蔵されるため、デンドライトが発生しない。そのため、信頼性の高い電池を構成することができる。しかし、合金負極の放電電位は金属リチウムに比べ、約0.5V貴であるため、電池電圧が0.5V低く、これにより電池のエネルギー密度が低下する。一方、黒鉛などの炭素とリチウムの層間化合物を負極活性物質とする研究もなされており、一部はリチウムイオン二次電池の商品名で実用化されている。

【0003】この化合物負極は、充電でリチウムは、炭素の層間に入りデンドライトは発生しない。しかも放電電位は金属リチウムに比べ約0.1V貴であるため、電池電圧の低下も小さい。従って、より好ましい負極と言えるが、充電でリチウムが炭素の層間に入れるのは、黒

鉛の場合、理論上、最高の値で C_6Li であるという問題があった。この場合の電気容量は、 $372Ah/kg$ である。そこで、上記の理論値を超える高容量の負極材料として、黒鉛よりも結晶性の低い炭素が提案され、多くの研究がなされている。また、種々の合金や金属酸化物なども次々と提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】黒鉛材料や炭素材料を上回る高容量な材料である種々の合金や金属酸化物などの出現は、放電容量が大きくサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を実現することになった。しかし、従来にも増して、電極は、その重量もしくは体積あたり、多くの電気量を蓄えることとなり、充電後の電池の高温保存特性が不十分になるという問題が生じた。そこで本発明は、高温保存特性を向上させた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み、本発明による非水電解質二次電池は、充放電可能な正極、リチウム塩を含有する非水電解質、および充放電可能な負極を具備し、前記非水電解質が、リン酸エステル、含ハロゲン系リン酸エステルおよび縮合リン酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1つを含有することを特徴とする。また、前記負極の合剤が、ポリリン酸塩を含有することを特徴とする。さらに、前記正極の合剤が、アルカリ土類金属水酸化物、アンチモン酸化物、ホウ酸塩、メタホウ酸塩、酸化ジルコニウム、典型金属もしくは半金属のポリリン酸塩、およびアンモニアを含有するポリリン酸塩からなる群より選ばれた少なくとも1つを含有することを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】上記したようなリン酸エステル、含ハロゲン系リン酸エステル、縮合リン酸エステル、ポリリン酸塩、アルカリ土類金属水酸化物、アンチモン酸化物、ホウ酸塩、メタホウ酸塩、酸化ジルコニウム、典型金属もしくは半金属のポリリン酸塩、およびアンモニアを含有するポリリン酸塩は、いずれも高い熱安定性能を有している。そのため、リン酸エステル、含ハロゲン系リン酸エステルまたは縮合リン酸エステルを非水電解液に添加して作製した電池は、高温保存に対して非常に安定している。このようなリン酸エステルには、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジメチルメチルホスフェートおよびトリアリルホスフェートなどを用いることが好ましい。含ハロゲン系リン酸エステルには、トリスクロロエチルホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、トリスβ-クロロプロピルホスフェート、トリス(トリブromoフェニル)ホスフェート、トリ

ス(トリブromoネオペンチル)ホスフェート、およびジエチル-N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスフェートなどを用いることができる。

【0007】さらに、縮合リン酸エステルには、芳香族縮合リン酸エステルおよび含ハロゲン系縮合リン酸エステルなどを用いることができる。また、これらリン酸エステル、含ハロゲン系リン酸エステルおよび縮合リン酸エステルは、非水電解液中に0.1~20wt%の割合で含有されるように添加することが好ましい。含有量が、0.1wt%よりも少ない場合は、その熱安定化効果が十分に発揮できない。また、含有量が20wt%よりも多い場合には、非水電解液のイオン電導性などの本来の性能が損なわれてしまうので、高温保存特性が低下する。

【0008】充放電可能な負極として、炭素や、Al-Liを初めとする種々の合金、金属リチウム、金属酸化物などを用いることができる。これらに、高温保存に対して安定なポリリン酸塩を含有する負極合剤を塗布して、負極を作製し、電池を構成すると、高温保存に対して非常に安定な電池を得ることができる。このポリリン酸塩は、負極合剤中に0.1~20wt%の割合で含有されるように添加することが好ましい。このようなポリリン酸塩には、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸マグネシウム、ポリリン酸バリウム、ポリリン酸亜鉛、ポリリン酸ニッケル、ポリリン酸アルミニウムおよびポリクロロホスファイトなどがある。

【0009】充放電可能な正極としては、 $LiMn_{1.8}Co_{0.2}O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 MnO_2 、および V_2O_5 などを用いることができる。これらに、高温保存に対して安定なアルカリ土類金属水酸化物、アンチモン酸化物、ホウ酸塩、メタホウ酸塩、酸化ジルコニウム、典型金属あるいは半金属のポリリン酸塩またはアンモニアを含有するポリリン酸塩を含有する正極合剤を塗布して、正極を作製し、電池を構成すると、高温保存に対して安定な電池を得ることができる。このようなアルカリ土類金属水酸化物には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウムまたは水酸化ストロンチウムなどを用い、また、アンチモン酸化物には、三酸化アンチモンまたは五酸化アンチモンなどを用いるのが好ましい。また、メタホウ酸塩には、金属もしくは半金属のメタホウ酸塩、またはアンモニウムを含有するメタホウ酸塩などが用いられる。これらは、正極合剤中に0.1~20wt%の割合で含有されるように添加することが好ましい。なお、正および負極の合剤は、各々の活物質、バインダー、必要に応じて導電材、その他の添加剤などからなる。

【0010】

【実施例】図1は、本発明による円筒型非水電解質二次電池の縦断面図である。スポット溶接にて取り付けた芯材と同材質の正極リード4を有する正極板1と負極リー

ド5を有する負極板2間に両極板より幅の広い帯状の微孔性ポリプロピレン製セパレータ3を介して全体を渦巻状に捲回して電極体を構成している。さらに、上記電極体の上下それぞれにポリプロピレン製の絶縁板6、7を配して電槽8に挿入し、電槽8の上部に段部を形成している。そして、非水電解液を電槽中に注入し、電池のケース上方を開放した状態で第一サイクルの充放電を行って、反応生成ガスを放出させた後に正極端子10を有する封口板9で密閉してある。以下、本発明を具体的な実施例を挙げて説明する。

【0011】《実施例1》負極活物質としての炭素粉末100gに、結着剤としてスチレンブタジエンゴム5gを混合した。この負極合剤に石油系溶剤を加え、十分攪拌して、ペーストとした。炭素粉末の放電容量は、1g当たり450mAhである。このペーストを銅の芯材に塗布後、120℃で乾燥させ、さらに圧延、切断して負極板を得た。得られた負極板の炭素の重量は1.5gであった。次に、 Li_2CO_3 と Mn_3O_4 と CoCO_3 を所定のモル比で混合し、900℃で加熱することによって、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ を合成した。さらに、これを100メッシュ以下に分級したものを正極活物質とした。この正極活物質100gに対して、導電剤として炭素粉末を10g、結着剤としてポリ4フッ化エチレンを8g混合し、さらに石油系溶剤を加え、正極合剤のペーストを得た。この正極合剤のペーストをチタンの芯材に塗布後、乾燥させ、圧延して正極板を得た。得られた正極板の正極活物質の重量は5gであった。非水電解液として、1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンを等比体積で混合し、さらにリン酸エステルを加えて、十分に混合したものを用いた。リン酸エステルは、この非水電解液中に2wt%の割合で含有されるように添加した。上記のようにして得た負極板、正極板および非水電解液を用いて、図1のような電池を作製した。注入した電解液の量は、2.6mlであった。同様にして、リン酸エステルの代わりに、含ハロゲン系リン酸エステルを添加した非水電解液を用いた電池、またリン酸エステルの代わりに縮合リン酸エステルを添加した非水電解液を用いた電池をそれぞれ作製した。

【0012】得られた種々の電池の高温保存試験を次の方法で行った。各電池を20℃において1mAの定電流で、4.2ボルトまで充電し、3ボルトまで放電する充放電を10サイクル行ない、10サイクル目の放電容量を測定した。そして、11サイクル目の充電が終わった後、60℃で4週間保存した。保存後、20℃に戻し、3ボルトまで放電し、このときの放電容量(11サイクル目の放電容量)を測定した。さらに、4.2ボルトまで充電した後、3ボルトまで放電し、このときの放電容量(12サイクル目の放電容量)を測定した。得られた各電池の放電容量より、容量維持率、容量回復率を求め

た。その結果を表1に示す。但し、容量維持率、容量回復率は、次式に基づいて算出した。

容量維持率 $=100 \times (\text{11サイクル目の放電電流量} / \text{10サイクル目の放電電流量})$

容量回復率 $=100 \times (\text{12サイクル目の放電電流量} / \text{10サイクル目の放電電流量})$

【0013】

【表1】

実施例 1		容量維持率(%)	容量回復率(%)
リ ン 酸 エ ス テ ル	トリフェニルホスフェート	90	98
	トリクシロキシルホスフェート	90	97
	トリキシルニルホスフェート	93	97
	クレンジルジフェニルホスフェート	92	97
	キシロニルジフェニルホスフェート	90	97
	2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート	92	98
含 ハ ロ ゲ ン 系 リ ン 酸 エ ス テ ル	ジメチルメチルホスフェート	94	98
	トリアリルホスフェート	90	98
	トリスクロロエチルホスフェート	92	96
	トリスジクロロフッホスフェート	93	96
	トリス-β-クロロフッホスフェート	93	96
	トリス(トリフッホフェニル)ホスフェート	92	96
縮 合 リ ン 酸 エ ス テ ル	トリス(トリフッホフェニル)ホスフェート	90	98
	ジエチル-N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)	94	98
	アミノメチルホスフェート		
比較例 1		56	45

【0014】《比較例1》非水電解液として、1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンを等比体積で混合したものを用いるほかは、実施例1と同様にして、電池を作製し、高温保存試験を行った。その結果を表1にあわせて示す。表1より、リン酸エステル、含ハロゲン系リン酸エステルまたは縮合リン酸エステルを非水電解液に添加した電池では、容量維持率および容量回復率が高く、容量低下を抑制する効果があることがわかった。

【0015】《実施例2》実施例1で用いた炭素粉末100gに、スチレンブタジエンゴムを5g混合し、これにポリリン酸塩を加えた。この負極合剤に石油系溶剤を加えて、十分攪拌し、ペーストとした。ポリリン酸塩は、負極合剤中に2wt%の割合で含有されるように添

加した。このペーストを銅の芯材に塗布後、120℃で乾燥させ、さらに圧延、切断して負極板を得た。得られた負極板の炭素の重量は、1.5gであった。非水電解液は、1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンを等比体積で混合して得た。以上のようにして得られた負極板、非水電解液、および実施例1で得た正極板を用い、実施例1と同様にして電池を作製し、高温保存試験を行った。その結果を表2に示す。

【0016】

【表2】

実施例2	容量維持率(%)	容量回復率(%)
ポリリン酸アンモニウム	90	98
ポリクロロホスファイト	92	97
ポリリン酸マグネシウム	90	98
ポリリン酸バリウム	90	98
ポリリン酸亜鉛	90	98
ポリリン酸ニッケル	90	98
ポリリン酸アルミニウム	90	98
比較例2	56	45

【0017】《比較例2》ポリリン酸塩を添加していない負極合剤のペーストを塗布した負極板を用いる場合は、実施例2と同様にして電池を作製し、高温保存試験を行った。その結果を表2にあわせて示す。表2より、ポリリン酸塩を負極合剤に添加した電池では、容量維持率および容量回復率が高く、容量低下を抑制する効果があることがわかった。

【0018】《実施例3》実施例1で得た正極活物質100gに対して、炭素粉末を10g、ポリ4フッ化エチレン8gおよび石油系溶剤を加え、さらに、ポリリン酸アンモニウムを加えて攪拌し、正極合剤のペーストを得た。ポリリン酸アンモニウムは、得られた正極合剤中に2wt%の割合で含有されるように添加した。そして、このペーストをチタンの芯材に塗布後、乾燥させ、圧延して正極板を得た。得られた正極板の正極活物質の重量は5gであった。得られた正極板、実施例1で用いた負極板、および実施例2で用いた非水電解液を用いて、実施例1と同様にして電池を作製した。また、ポリリン酸アンモニウムの代わりに、ポリクロロホスファイト、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、酸化ジルコニウムまたはメタホウ酸バリウムをそれぞれ添加した正極合剤のペーストを塗布した正極板を用いる場合は、全く同様にして電池を作製した。得られた電池に実施例1と同様にして高温保存試験を行った。その結果を表3に示す。

【0019】

【表3】

実施例3	容量維持率(%)	容量回復率(%)
ポリリン酸アンモニウム	90	98
ポリクロロホスファイト	92	97
水酸化アルミニウム	93	97
三酸化アンチモン	92	97
五酸化アンチモン	90	97
水酸化マグネシウム	92	98
ホウ酸亜鉛	94	98
酸化ジルコニウム	90	98
メタホウ酸バリウム	92	98
比較例3	56	45

【0020】《比較例3》ポリリン酸アンモニウムなどを添加していない正極合剤のペーストを塗布した正極板を用いる場合は、実施例3と同様にして電池を作製し、高温保存試験を行った。その結果を表3にあわせて示す。表3より、ポリリン酸アンモニウムなどを負極合剤に添加した電池では、容量維持率および容量回復率が高く、容量低下を抑制する効果があることがわかった。

【0021】《実施例4》1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンを等比体積で混合し、さらにリン酸エステルとしてトリクレジルホスフェートを加え、十分に混合して非水電解液を得た。トリクレジルホスフェートは、非水電解液中に、0.05～30wt%の割合で含有されるように変化させて添加した。上記のようにして得た非水電解液を用いる場合は、実施例1と同様にして電池を作製し、高温保存試験を行った。その結果を表4に示す。

【0022】

【表4】

トリクレジルホスフェート添加量(wt%)	容量維持率(%)	容量回復率(%)
0.05	50	60
0.1	85	90
1.0	90	95
5.0	90	98
10.0	92	98
20.0	90	90
30.0	65	90

【0023】以上より、非水電解液への三酸化アンチモンの添加量が、0.1～20wt%の範囲のものが容量維持率および容量回復率が高いことがわかった。

【0024】《実施例5》実施例1で用いた炭素粉末100gに、スチレンブタジエンゴム5gを混合し、さらに、ポリリン酸アンモニウムを加え、十分に混合した後、石油系溶剤を加え、十分攪拌し、負極合剤のペーストを得た。ポリリン酸アンモニウムは、負極合剤中に、

0.05～30wt%の範囲に変化させて添加した。この負極合剤のペーストを銅の芯材に塗布後、120℃で乾燥させ、圧延し、切断して負極板を得た。負極板に含まれる炭素の重量は、1.5gであった。得られた負極板を用いる他は、実施例2と同様にして電池を作製し、高温保存試験を行った。その結果を表5に示す。

【0025】

【表5】

ポリリン酸アンモニウム添加量 (wt%)	容量 維持率(%)	容量 回復率(%)
0.05	60	65
0.1	80	85
1.0	85	95
5.0	90	98
10.0	92	98
20.0	90	90
30.0	50	90

【0026】また、負極合剤にポリリン酸アンモニウムを添加する代わりに、ポリクロロホスファイトを添加したものをを用いる他は、同様にして電池を作製し、高温保存試験を行った。その結果を表6に示す。

【0027】

【表6】

ポリクロロホスファイト添加量 (wt%)	容量 維持率(%)	容量 回復率(%)
0.05	56	60
0.1	85	85
1.0	90	95
5.0	90	98
10.0	92	98
20.0	90	95
30.0	50	90

【0028】表5、表6よりポリリン酸アンモニウム、ポリクロロホスファイトともに、負極合剤への添加量が、0.1～20wt%の範囲のものが、容量維持率および容量回復率ともに優れていた。

【0029】《実施例6》実施例1で用いた正極活物質100gに対して、炭素粉末を10g、ポリ4フッ化エチレン8gを加え、さらに、三酸化アンチモンを加え、

十分に混合した。この正極合剤に、石油系溶剤を加え、十分攪拌して、ペーストとした。三酸化アンチモンは、正極合剤中に、0.05～30wt%の範囲で変化させて混合した。得られた正極合剤のペーストをチタンの芯材に塗布した後、乾燥させ、圧延し、切断して正極板を得た。得られた正極板の正極活物質の重量は5gであった。得られた正極板を用いる他は、実施例3と同様にして電池を作製し、高温保存試験を行った。その結果を表7に示す。

【0030】

【表7】

三酸化アンチモン 添加量 (wt%)	容量 維持率(%)	容量 回復率(%)
0.05	60	65
0.1	80	85
1.0	85	95
5.0	90	98
10.0	92	98
20.0	90	90
30.0	50	90

【0031】以上より、正極合剤への三酸化アンチモンの添加量が、0.1～20wt%の範囲のものが容量維持率および容量回復率が高いことがわかった。

【0032】

【発明の効果】以上のように、本発明による非水電解質二次電池は、高エネルギー密度で、高温保存特性に優れており、その工業的意義は大きい。

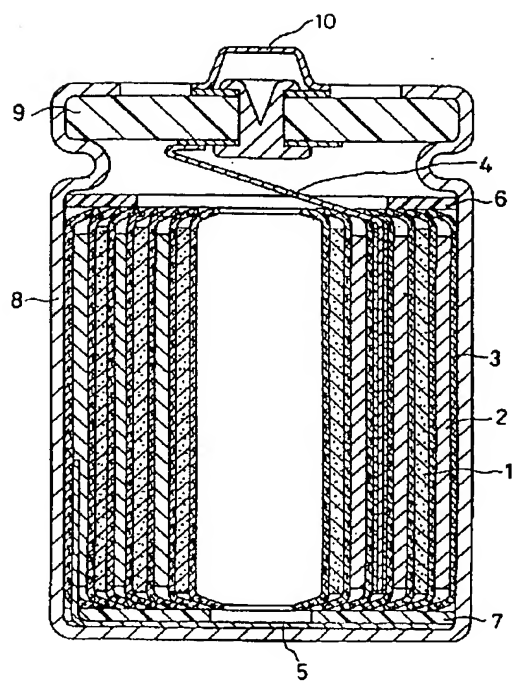
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における円筒型電池の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極リード板
- 5 負極リード板
- 6 上部絶縁板
- 7 下部絶縁板
- 8 電槽
- 9 封口板
- 10 正極端子

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内